

APLICACION DE LA MODELIZACION GEOQUIMICA AL ESTUDIO DE PAUTAS EVOLUTIVAS EN LAS SALMUERAS DEL SALAR DE LLAMARA (CHILE). APROXIMACION DE METODO INVERSO

P. L. López *, L. F. Auqué *, I. Garcés **, G. Chong ***, V. Vallès **** y M. J. Gimeno *****

RESUMEN

Las salmueras superficiales del salar de Llamará (Chile) experimentan un proceso de concentración por evaporación a causa de la aridez del clima al que se ven sometidas. Estas salmueras son del tipo clorurado-sódico y presentan un pH aproximadamente neutro. El tratamiento de los datos hidroquímicos mediante el código de modelización PHRQPITZ (que incorpora un modelo químico basado en las ecuaciones de Pitzer) ha permitido realizar el cálculo de actividades iónicas e índices de saturación mineral; estos parámetros se han usado para evaluar la secuencia de precipitación mineral que controla la evolución geoquímica de las salmueras. La presión parcial de CO_2 en solución calculada por el código experimenta un ascenso progresivo (siempre por encima del valor atmosférico) conforme avanza el proceso, lo que parece indicar la existencia de un desequilibrio entre las salmueras y la atmósfera. Todas las muestras tratadas se encuentran en equilibrio con calcita y yeso, siendo esta última la fase más estable en el sistema $\text{Ca-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ para los valores de actividad del agua calculados. Del resto de fases salinas de interés sólo la glauberita alcanza el equilibrio en una etapa más avanzada del proceso, manteniéndose las demás en un estado más o menos marcado de subsaturación, si bien halita, mirabilita y thenardita llegan prácticamente al equilibrio en las últimas muestras recogidas. Los resultados del tratamiento termodinámico son consistentes con la mineralogía de las sales analizadas en los depósitos del salar. Por otra parte, los cálculos de balance de masa realizados mediante el código NETPATH confirman que la precipitación de glauberita en los últimos estadios conlleva la disolución concomitante del yeso precipitado anteriormente en el salar.

Palabras clave: *Salmueras, evaporación, modelización geoquímica, actividad, índice de saturación, equilibrio mineral.*

ABSTRACT

Neutral brines of the Na-Cl type are strongly concentrated by evaporation under and arid climate in the «salar de Llamará» saline system (Chile). The PHRQPITZ geochemical code (which incorporates a chemical model based on Pitzer's equations) has been used for calculating ionic activities and saturation indexes, in order to evaluate the mineral sequence controlling the geochemical evolution of brines. It seems to exist a disequilibrium between brines and atmosphere, since the partial pressure of CO_2 calculated by the code shows a progressive increase over the standard mean atmospheric value. All the samples are in equilibrium with both calcite and gypsum. Water activity conditions determine gypsum to be the more stable phase in the $\text{Ca-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system. Glauberite reaches saturation at late stage in the brine evolution. The more soluble saline phases do not attain saturation anytime, though more concentrated brines are almost in equilibrium with halite, mirabilite, and thenardite. The results of this thermodynamic treatment are in

* Area de Petrología y Geoquímica. Depto. Ciencias de la Tierra. Fac. Ciencias. Universidad de Zaragoza. 50009 Zaragoza (España).

** Depto. Ingeniería Química. Universidad de Antofagasta. Casilla 170. Antofagasta (Chile).

*** Depto. Geociencias. Universidad Católica del Norte. Casilla 1280. Antofagasta (Chile).

**** Laboratoire de Science du Sol, Institut National de la Recherche Agronomique. Domaine St. Paul, Site Agroparc. 84914 Avignon. Cedex 9 (France).

***** Programa de Comportamiento Ambiental de Contaminantes Convencionales. Instituto de Medio Ambiente-CIEMAT. Avda. Complutense 22. 28040 Madrid.

very good agreement with field observations. Moreover, mass-balance calculations by means of NETPATH code indicate that glauberite precipitation occurs simultaneously with gypsum dissolution.

Keywords: Brines, evaporation, geochemical modelling, activity, saturation index, mineral equilibrium.

Introducción

El salar de Lllamará es uno de los sistemas salinos existentes en la amplia zona sudamericana conocida como Norte Grande de Chile, región caracterizada por unas condiciones extremas de aridez. Estos salares aparecen emplazados en su gran mayoría en los sectores distales de los grandes sistemas aluviales desarrollados en los piedemontes de las cordilleras Andina y Preandina, y funcionan como niveles de base locales para los drenajes de la vertiente pacífica de los Andes (Chong, 1988). Esta situación geomorfológica provoca la existencia de acumulaciones de agua en superficie con un comportamiento más o menos efímero, que al verse sometidas a una fuerte evaporación evolucionan hasta dar lugar a verdaderas salmueras. Como característica general, la superficie de los salares suele estar cubierta por un conjunto de depósitos evaporítico-detriticos de espesor variable, cuyo origen puede ser consecuencia del funcionamiento actual del sistema o bien ser heredados de épocas geológicas recientes.

Las características geográficas, climáticas y geomorfológicas generales del salar de Lllamará han sido ya expuestas en un trabajo precedente (Garcés *et al.*, 1996). En dicho artículo se presentó una descripción del quimismo de las salmueras (de tipo Na-Cl) a partir de los datos recogidos en dos campañas de desmuestre, realizándose además el estudio preliminar de la pauta evolutiva del sistema salino en la época estival. Los cálculos de saturación permitieron constatar que las salmueras muestreadas se encontraban en equilibrio con calcita y yeso. La aplicación de la *regla de la divisoria química* (Hardie y Eugster, 1970) posibilitó deducir que la solución de partida debió presentar unas relaciones iónicas tales que $\text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{HCO}_3^-$ antes de alcanzar el primer punto crítico de su evolución (precipitación de calcita), etapa temprana del proceso de la que no se poseen datos analíticos. Por otra parte, la utilización del diagrama de Valyashko permitió predecir que la evolución teórica del sistema tras la precipitación de calcita y yeso debería alcanzar en etapas sucesivas el equilibrio con halita, thenardita, bloedita y epsomita, antes de tener lugar la desecación total de la salmuera.

El análisis mineralógico de las muestras sólidas del salar indicó que los depósitos recogidos en contacto con las salmueras estaban constituidos casi

exclusivamente por yeso, apareciendo además una mínima proporción de halita. Por otra parte, en las costras salinas que rodean al cuerpo central de agua se detectó, además de yeso y halita en unas proporciones muy similares a los otros precipitados, la presencia de pequeñas cantidades de bloedita, thenardita, mirabilita, glauberita, eugsterita, vanthoffita, hexahidrita, probertita, kernita y nitratina.

En este artículo se ofrecen los resultados de nuevas campañas de desmuestre (dos de ellas llevadas a cabo esta vez en la época invernal), lo que ha permitido una mejor delimitación del comportamiento del sistema salino en un ciclo anual completo. El objetivo fundamental perseguido es establecer las pautas evolutivas generales de las salmueras a lo largo del período anual, abordando esta vez el estudio desde una perspectiva termodinámica. Para ello se ha aplicado una metodología de modelización geoquímica de problema inverso, que ha consistido en el tratamiento de los datos hidroquímicos de las salmueras mediante los códigos de modelización PHRQPITZ (Plummer *et al.*, 1988) y NETPATH (Plummer *et al.*, 1991).

Metodología

Metodología de desmuestre y análisis

Los datos que se presentan en este artículo corresponden a las campañas de desmuestre realizadas en los períodos invernales (mes de agosto) de 1994 y 1995, y en el verano (mes de diciembre) de este último año. La localización de las muestras en el salar, los criterios de desmuestre y las determinaciones *in situ* de los principales parámetros fisicoquímicos (temperatura, pH y densidad) se ajustan a las pautas establecidas en el artículo precedente (Garcés *et al.*, 1996). De forma resumida puede indicarse que el análisis químico de las salmueras llevado a cabo en laboratorio comprendió la determinación de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ y Li^+ por espectrometría de absorción atómica; el análisis de sulfatos se realizó mediante precipitación con BaCl_2 , y el resto de aniones principales se determinó por distintas técnicas volumétricas (método de Mohr para cloruros, y técnica ácido-base para boratos). Por su parte, la mineralogía de las muestras sólidas se determinó mediante difracción de rayos X.

La evaluación de la calidad de los resultados analíticos en salmueras se ha llevado a cabo a través del cálculo del error de balance de cargas (% EBC) mediante la expresión (Ball y Nordstrom, 1991):

$$\%EBC = \frac{\sum_i m_i \cdot z_{i,\text{cargas}} - \sum_i m_i \cdot z_{i,\text{aniones}}}{\left(\sum_i m_i \cdot z_{i,\text{cargas}} + \sum_i m_i \cdot z_{i,\text{aniones}} \right) / 2} \times 100 \quad (1)$$

El error de balance calculado en las muestras analizadas es muy aceptable, dado que no supera en ningún caso el $\pm 2\%$ (ver resultados en la tabla 1).

Tratamiento de los datos analíticos: Modelización geoquímica

La modelización geoquímica se basa en la aplicación de principios fisicoquímicos al estudio e interpretación de sistemas hidrogeoquímicos. Sus objetivos principales se centran en la identificación del tipo y magnitud de las reacciones químicas que tienen lugar en un sistema determinado, y en la definición de las condiciones bajo las que se produce su evolución (Plummer *et al.*, 1983). Esto supone la aplicación de una metodología de problema inverso, ya que se intenta conocer el funcionamiento evolutivo de un sistema a partir del estudio de datos puntuales del mismo (Plummer, 1984). En una etapa posterior, la utilización de una metodología de modelización de problema directo permitirá predecir de una forma teórica la evolución del sistema como respuesta a determinadas perturbaciones, utilizando para ello la información conseguida en la fase anterior del estudio. Este esquema metodológico secuencial ha sido frecuentemente utilizado en la modelización geoquímica de sistemas hidrológicos subterráneos; sin embargo, sólo recientemente ha comenzado su aplicación formal al estudio de las pautas evolutivas de salmueras en sistemas salinos continentales, y existen ya algunos trabajos donde se combinan ambos tipos de aproximaciones (Donovan y Rose, 1994; Chambers *et al.*, 1995).

En este trabajo se plantea una aproximación de problema inverso para el estudio de la evolución geoquímica de las salmueras del salar de Llamará durante el proceso evaporativo; para ello se van a combinar cálculos de saturación mineral y de balance de masas, siguiendo un esquema de trabajo similar al utilizado por Gosselin *et al.* (1994).

Para llevar a cabo esta tarea es necesario un modelo químico capaz de describir con precisión las propiedades termodinámicas de soluciones acuosas con concentraciones elevadas. No obstante, en los escasos estudios de este tipo realizados recientemente sobre salares no se han utilizado aproximaciones adecuadas; este es el caso del trabajo de Risacher y Fritz (1991), donde los propios autores señalan que el código que emplean (basado en un modelo de asociación iónica) sólo proporciona resultados fiables hasta 1 molal, y a pesar de ello lo aplican al tratamiento de algunas muestras de concentración considerablemente superior. En nuestro caso, para realizar los cálculos termodinámicos con las muestras del salar de Llamará se ha utilizado el código de modelización PHRQPITZ (Plummer *et al.*, 1988); los resultados preliminares de este tratamiento fueron presentados en Garcés *et al.* (1995, 1996). Dicho código incorpora y amplía a rangos de temperatura de 0 a 60° C la aproximación de Pitzer (1973, 1987) con la parametrización realizada por Harvie y colaboradores (Harvie y Weare, 1980; y Harvie *et al.*, 1984) para el sistema Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O, aplicable en un principio sólo a 25° C.

El código calcula las actividades iónicas individuales a partir de los datos de concentración de los componentes analizados. Los cálculos sobre las muestras del salar de Llamará se han realizado suponiendo unas condiciones de 25° C para todos los casos, ya que la variación de la temperatura de campo no superaba los $\pm 5^\circ$ C en torno a dicho valor. El análisis del grado de saturación de las soluciones respecto a las fases minerales de interés se lleva a cabo comparando los productos de actividad iónica ($P.A.I.$), obtenidos a partir de las actividades calculadas, frente a las constantes de equilibrio (K_{eq}) correspondientes a dichos minerales. La variable más comúnmente utilizada en este tipo de tratamiento es el índice de saturación ($I.S.$), que se obtiene según la expresión:

$$I.S. = \log \left(\frac{P.A.I.}{K_{eq}} \right) \quad (2)$$

Si este índice muestra valor cero significa que la solución está en equilibrio respecto a esa fase; por otra parte, valores positivos o negativos del $I.S.$ determinan una situación de sobresaturación o subsaturación, respectivamente, cuya magnitud es función directa del valor absoluto de dicha cantidad.

La precisión alcanzada en el cálculo de índices de saturación depende de la calidad tanto de los parámetros termodinámicos manejados (los incluidos en la base de datos del código) como de los datos analíticos obtenidos. Auqué *et al.* (1995) utilizan una banda de error de $\pm 0,15$ unidades de $I.S.$; dado que las características de su sistema son muy similares a las del estudiado en el trabajo que aquí se presenta hemos creído conveniente usar el mismo criterio, lo que implica que las situaciones de equilibrio no podrán determinarse con mayor precisión que la definida en el rango de incertidumbre indicado. Esto se cumple para todas las fases minerales consideradas salvo para las carbonatadas, en cuyo caso se ha considerado un rango de incertidumbre de $\pm 0,4$ unidades de $I.S.$ Este tratamiento especial se debe a la existencia de importantes problemas metodológicos relacionados con la determinación del pH en soluciones altamente concentradas (Dickson, 1984; Sonnenfeld, 1984), ya que el empleo de tampones convencionales para el calibrado del pH-metro provoca que la medida de este parámetro en salmueras no se encuentre en la misma escala de coeficientes de actividad que el modelo acuoso empleado (Plummer *et al.*, 1988). A todo ello se suma el hecho de que aún no se han podido establecer de forma experimental y con la precisión suficiente las pautas de comportamiento del sistema carbonatado en soluciones de concentración muy elevada (ver, por ejemplo, Lazar *et al.*, 1983).

Los resultados del cálculo de $I.S.$ se completarán con la utilización de diagramas de campos de estabilidad de fases minerales. Dada la composición iónica de las salmueras del salar de Llamará y la mineralogía de las sales muestreadas (ver Garcés *et al.*, 1996), se ha considerado oportuno utilizar el diagrama definido por los ejes $\log(a_{H_2O})$ y $\log(a_{Cl}/a_{Na}^2)$. Para establecer los límites de los campos de estabilidad se han empleado las constantes de solubilidad mineral a 25° C (que aparecen en la base de datos del código PHRQPITZ) de yeso, anhidrita, thenardita, mirabilita y glauberita, ya que, como se ha indicado anteriormente, la temperatura de las muestras oscila muy poco en torno a este valor estándar. Es necesario señalar que ha habido que ampliar la base de datos del código para incorporar la constante de solubilidad de la thenardita (Na₂SO₄); esta fase mineral fue identificada en los depósitos salinos del salar, pero no había sido tenida en cuenta en la base de datos original del código. Para ello se han utilizado los datos termodinámicos propuestos por Greenberg y Moller (1989), cuya tabulación se realizó procurando mantener la consistencia con la parametrización original de Harvie y colaboradores (1980, 1984) incorporada en el PHRQPITZ.

Finalmente, para realizar los cálculos de balance de masas se ha empleado el código NETPATH (Plummer *et al.*, 1991). Este tipo de aproximación se utiliza para, a partir de datos composicionales, identificar las reacciones geoquímicas que pueden explicar cuantitativamente las variaciones que sufre el quimismo de una solución a lo largo de una línea de flujo (como ocurre en sistemas de aguas subterráneas) o bien a través de una evolución temporal (ligada por ejemplo a un proceso continuo de evaporación, como es nuestro caso).

Los cálculos de balance de masas necesitan datos composicionales de las soluciones que se seleccionan como inicial y final y, además, un conjunto de fases sólidas y/o gaseosas plausibles que hayan podido intervenir en el transcurso del proceso estudiado. La elección de estas fases se lleva a cabo teniendo en cuenta tanto los datos mineralógicos del sistema como los estados de saturación calculados por el código termodinámico empleado (Plummer, 1992), en nuestro caso el PHRQPITZ. Los resultados que ofrece esta aproximación son un conjunto de modelos posibles cuya viabilidad debe ser contrastada con los estados de saturación relativos a las fases seleccionadas. Esta combinación de modelización de balance de masas con

Tabla 1.—Datos composicionales de las salmueras superficiales del salar de Llamará, recogidas a lo largo de tres campañas de desmuestre (las muestras del invierno de 1994 aparecen como IL1, las del invierno de 1995 como IL2 y las del verano de 1995 como VL3). Las concentraciones están expresadas en mmoles/kg, y la densidad en g/cm³. También se incluyen los porcentajes de desbalance eléctrico calculados (%EBC, ver texto). La muestra VL1-8 pertenece a un muestreo realizado en el verano de 1993, y en ella no se determinó la concentración de boro (ver Garcés *et al.*, 1996).

| Muestra | T ^a (° C) | Dens. | pH | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | Cl ⁻ | HCO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | B | Li ⁺ | %EBC |
|---------|----------------------|-------|------|------------------|------------------|-----------------|----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|------|-----------------|-------|
| IL1-2 | 21,5 | 1,183 | 7,17 | 8,30 | 70,85 | 4.654,0 | 79,32 | 3.795,0 | 3,65 | 586,0 | 9,38 | 4,76 | -1,50 |
| IL1-3 | 20,0 | 1,186 | 7,06 | 8,26 | 73,23 | 4.746,0 | 82,32 | 3.955,0 | 3,54 | 558,1 | 8,68 | 4,93 | -1,56 |
| IL1-4 | 21,5 | 1,182 | 7,12 | 8,44 | 74,40 | 4.922,0 | 81,82 | 4.021,0 | 3,36 | 560,7 | 9,47 | 4,97 | +0,55 |
| IL1-5 | 23,0 | 1,182 | 7,11 | 8,58 | 69,13 | 4.936,1 | 76,10 | 3.735,0 | 3,32 | 603,4 | 9,38 | 4,60 | -1,48 |
| IL1-6 | 19,5 | 1,068 | 7,39 | 11,03 | 31,64 | 1.348,4 | 23,44 | 1.055,0 | 2,16 | 200,0 | 4,32 | 1,48 | +0,09 |
| IL1-7 | 20,0 | 1,136 | 7,24 | 10,50 | 52,20 | 3.244,0 | 55,70 | 2.620,0 | 2,55 | 428,0 | 7,31 | 3,54 | -1,44 |
| IL1-8 | 24,0 | 1,126 | 7,52 | 11,17 | 48,20 | 3.046,0 | 50,89 | 2.436,0 | 5,24 | 413,0 | 7,49 | 3,22 | -1,49 |
| IL1-9 | 28,0 | 1,030 | 7,77 | 13,86 | 9,84 | 650,6 | 10,58 | 500,0 | 2,94 | 102,5 | 2,72 | 0,44 | +0,17 |
| IL2-1 | 27,0 | 1,023 | 7,84 | 20,10 | 7,73 | 466,6 | 8,44 | 373,5 | 3,31 | 77,0 | 1,82 | 0,41 | +0,04 |
| IL2-2 | 25,5 | 1,058 | 7,78 | 20,50 | 12,10 | 799,3 | 14,40 | 642,7 | 3,27 | 116,0 | 2,13 | 0,69 | +0,18 |
| IL2-3 | 25,5 | 1,058 | 7,80 | 21,90 | 13,30 | 910,4 | 16,90 | 737,2 | 3,29 | 125,0 | 2,71 | 0,77 | +0,80 |
| IL2-4 | 25,0 | 1,052 | 7,75 | 21,50 | 14,20 | 986,7 | 18,40 | 795,7 | 3,32 | 138,0 | 3,00 | 0,83 | +0,21 |
| IL2-5 | 24,0 | 1,068 | 7,80 | 20,90 | 14,70 | 1.022,3 | 18,90 | 825,4 | 3,28 | 142,0 | 3,24 | 0,87 | +0,04 |
| IL2-6 | 29,0 | 1,028 | 7,86 | 18,90 | 8,80 | 534,8 | 9,86 | 423,9 | 3,31 | 89,7 | 1,74 | 0,51 | -0,99 |
| IL2-7 | 26,0 | 1,030 | 7,88 | 19,60 | 10,30 | 626,9 | 11,10 | 496,5 | 3,32 | 104,0 | 1,87 | 0,57 | -1,34 |
| IL2-9 | 25,5 | 1,023 | 7,79 | 19,40 | 6,01 | 333,1 | 6,04 | 265,3 | 3,28 | 60,7 | 1,46 | 0,33 | +0,08 |
| VL3-1 | 21,0 | 1,062 | 7,74 | 19,91 | 19,91 | 1.414,3 | 24,28 | 1.122,3 | 3,02 | 194,5 | 3,14 | 1,05 | +0,32 |
| VL3-2 | 20,0 | 1,112 | 7,47 | 16,15 | 37,49 | 2.658,0 | 45,59 | 2.088,0 | 3,61 | 368,3 | 6,15 | 1,73 | -0,55 |
| VL3-3 | 20,0 | 1,125 | 7,67 | 15,77 | 40,86 | 2.480,5 | 45,74 | 2.242,0 | 3,36 | 209,0 | 6,29 | 1,81 | -0,83 |
| VL3-4 | 21,0 | 1,125 | 7,67 | 15,82 | 41,49 | 2.514,2 | 46,72 | 2.227,9 | 3,46 | 241,1 | 6,12 | 1,89 | -1,34 |
| VL3-5 | 21,0 | 1,125 | 7,66 | 14,46 | 38,45 | 2.446,0 | 43,30 | 2.162,2 | 3,25 | 232,2 | 5,42 | 1,72 | -0,51 |
| VL3-6 | 21,0 | 1,090 | 7,51 | 16,48 | 29,31 | 1.952,0 | 31,55 | 1.555,7 | 2,81 | 270,2 | 3,45 | 1,40 | -1,07 |
| VL3-7 | 25,0 | 1,118 | 7,52 | 15,13 | 40,14 | 2.729,5 | 45,48 | 2.178,1 | 3,20 | 369,2 | 5,17 | 1,76 | -1,11 |
| VL3-8 | 23,5 | 1,090 | 7,68 | 18,16 | 31,01 | 2.028,3 | 31,91 | 1.593,2 | 2,96 | 281,9 | 3,84 | 1,45 | -0,01 |
| VL3-9 | 26,0 | 1,020 | 7,70 | 17,91 | 6,46 | 381,6 | 6,44 | 303,7 | 2,03 | 67,3 | 0,9 | 0,3 | -0,74 |
| VL1-8 | 27,8 | 1,170 | 7,68 | 10,30 | 63,50 | 4.519,0 | 78,00 | 3.513,0 | 4,65 | 596,0 | — | 3,98 | +0,82 |

cálculos de saturación mineral puede ayudar en gran medida a comprender el tipo y magnitud de las reacciones geoquímicas que tienen lugar a lo largo de un proceso de concentración por evaporación. Finalmente, se ha evaluado el grado de ajuste de los cálculos de balance comparando la evolución teórica (estimada a través del factor de evaporación que obtiene el código) de los solutos que se consideraron conservativos frente a los datos hidroquímicos de las salmueras del sistema natural, utilizando un planteamiento similar al presentado por Gosselin *et al.* (1994).

Datos del sistema natural

Evolución composicional de las salmueras

Los datos analíticos de las salmueras recogidas en las tres últimas campañas de desmuestre se presentan en la tabla 1 junto a los parámetros determinados *in situ*. Estos datos y los presentados en el artículo anterior (Garcés *et al.*, 1996) se han representado en las figuras 1A y 1B, ordenados en función de la concentración creciente de Cl⁻, elemento cuya evolución composicional se ha empleado como expresión del grado de avance del proceso evaporativo al no verse involucrado, al menos *a priori*, en ninguna reacción de precipitación ni diso-

lución mineral; por todo ello se puede definir el comportamiento del ion Cl⁻ como conservativo (Eugster y Jones, 1979) en el rango de concentraciones estudiado. Como se puede observar en las figuras 1A y 1B, el conjunto de las 47 muestras analizadas delimita una pauta evolutiva única sin mostrar posibles diferencias estacionales, y cubre de una manera prácticamente continua el intervalo registrado del proceso. La inclusión de los nuevos datos ha permitido ampliar el rango de las observaciones a condiciones de mayor dilución y también de mayor concentración de las salmueras, posibilitando además delinear de una manera mucho más precisa las pautas evolutivas de los diferentes parámetros. Así, en la figura 1A se confirman las pautas groseramente descendente del pH y marcadamente ascendente de la densidad, aspectos ya adelantados en el artículo previo.

La evolución composicional de las salmueras se muestra en la figura 1B, donde se puede observar el comportamiento conservativo, además del Cl⁻, de los iones Na⁺, K⁺ y Mg²⁺. Por otra parte, los elementos no conservativos muestran claras diferencias en su comportamiento. La concentración del ion HCO₃⁻ aumenta conforme avanza el proceso,

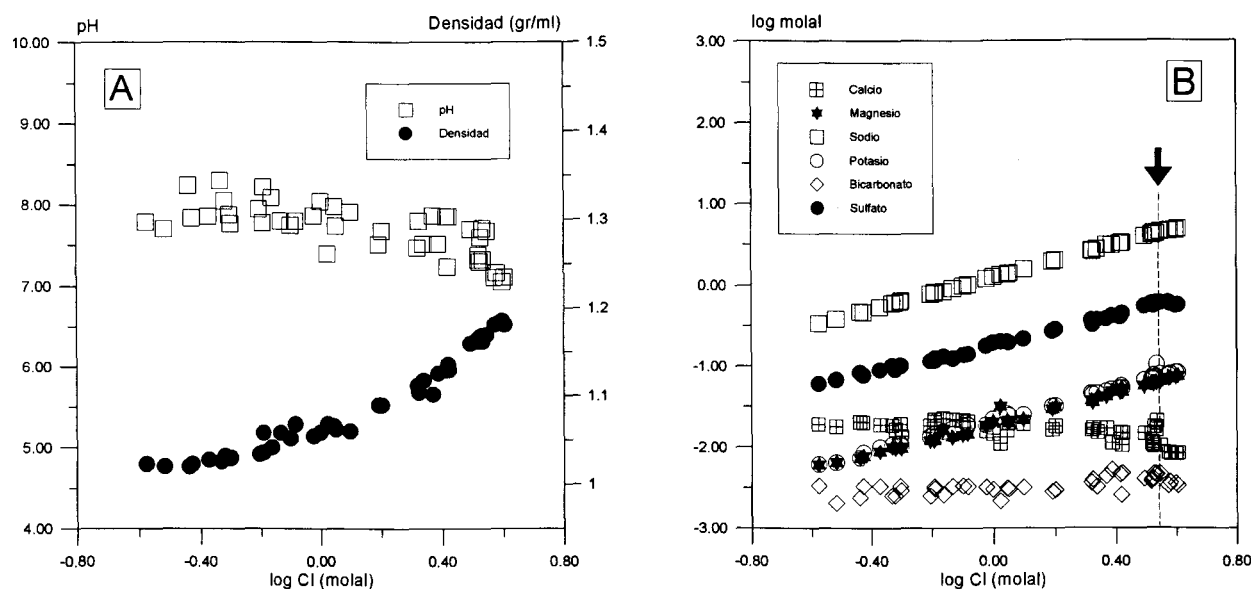


Fig. 1.—A. Evolución de pH y densidad de las salmueras del salar de Llamará, utilizando el contenido en Cl^- como trazador del grado de avance del proceso de evaporación. B. Evolución composicional de las salmueras, siguiendo el mismo criterio de representación que en la figura 1A. La flecha señala la ruptura de pendiente de la evolución de la concentración en solución del sulfato.

pero con una pendiente muy poco marcada; a su vez, la del Ca^{2+} disminuye suavemente, incrementándose la pendiente descendente en las etapas finales. La concentración de SO_4^{2-} aumenta a la vez que la del Cl^- , pero su pendiente es ligeramente inferior a la de los elementos conservativos (se puede observar al compararla sobre el mismo gráfico con la del Na^+). En la etapa de mayor concentración de las salmueras cambia su tendencia (punto señalado con una flecha en la figura 1B), disminuyendo a partir de ahí la concentración de SO_4^{2-} en solución. Este último aspecto es la única diferencia reseñable en relación con la evolución composicional de las salmueras descrita en el artículo precedente, pero más adelante veremos que puede tener importancia en la interpretación de los resultados de la modelización geoquímica.

Interpretación geoquímica

Las conclusiones alcanzadas en el artículo precedente a partir de la interpretación de la evolución composicional de las salmueras mediante la *regla de la divisoria química* (Hardie y Eugster, 1970) siguen siendo válidas para el tratamiento de la totalidad de las muestras. Según lo dicho, el comportamiento no conservativo de los iones Ca^{2+} , HCO_3^- y SO_4^{2-} (aunque este último mucho menos marcado) se podría explicar como consecuencia de la precipitación de calcita y yeso a lo largo del intervalo estu-

diado del proceso evaporativo. La gran cantidad de yeso detectada en las muestras sólidas analizadas indica que existe un proceso activo de precipitación de dicho mineral en el salar. La cristalización de yeso implica invariablemente la retirada de Ca^{2+} y SO_4^{2-} de la solución en idéntica proporción molar; en nuestro caso, la baja concentración de Ca^{2+} está limitando en gran medida la cantidad de SO_4^{2-} que es retirada de la solución a causa de la precipitación de yeso, lo que sin duda ha provocado que la pauta evolutiva del ion sulfato no sea marcadamente distinta de la que muestran los iones conservativos.

La inclusión de nuevas muestras ha puesto de manifiesto un aspecto adicional en la interpretación de los procesos que tienen lugar en el sistema estudiado. El hecho de que el contenido en SO_4^{2-} descienda en las etapas de mayor concentración de las salmueras (ver fig. 1B) debe ser consecuencia de la precipitación de una nueva fase mineral sulfatada. En el registro salino del salar se detectó, además del yeso mayoritario, la presencia de varios sulfatos como combinaciones simples y dobles de este anión con Na^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} . La única variación que se puede apreciar en la evolución de la concentración de los cationes citados en el intervalo en que tiene lugar el cambio de pendiente del SO_4^{2-} es el descenso más acusado del Ca^{2+} , ya que Mg^{2+} y Na^+ mantienen, al menos aparentemente, un comportamiento conservativo.

Según la *regla de la divisoria química*, si el contenido en SO_4^{2-} desciende es porque este ion se ve

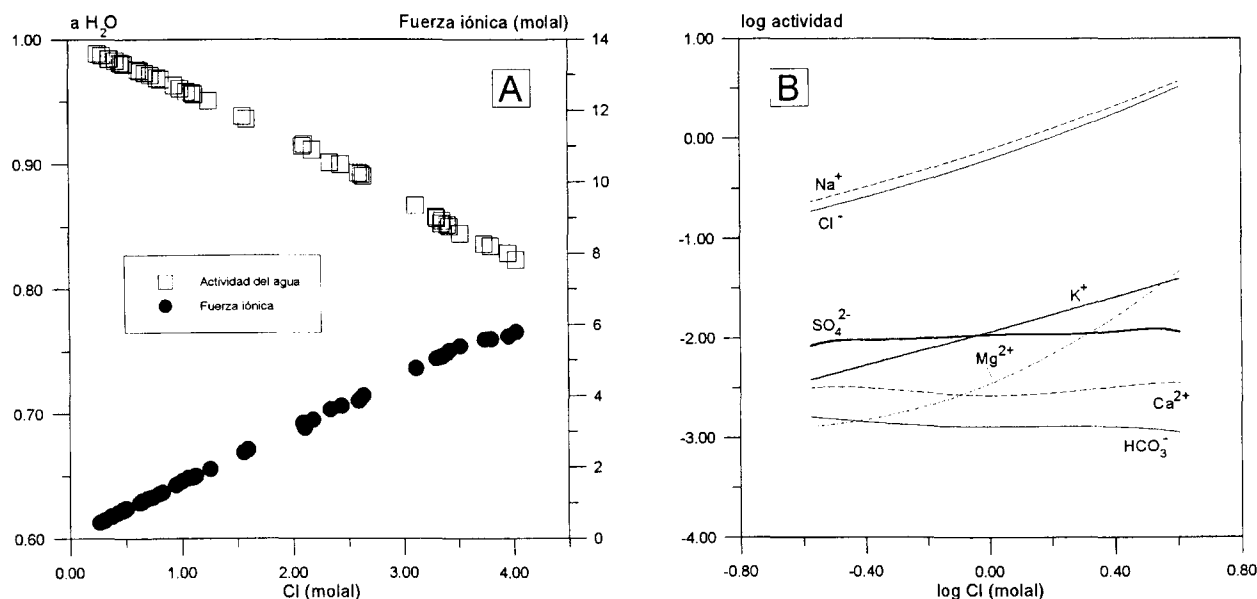


Fig. 2.—Representación de los principales parámetros fisicoquímicos calculados por el código PHRQPITZ. A. Evolución de fuerza iónica y actividad del agua. B. Evolución de la actividad iónica de los principales componentes de las salmueras; en este último caso se muestran los suavizados polinómicos en lugar de las secuencias de puntos para facilitar la visualización.

involucrado en un proceso de precipitación en el que la proporción en solución del otro componente del mineral (en este caso el catión) es mayor; el único catión que cumple esta condición es el Na⁺, pero como se acaba de comentar, su pendiente no experimenta ninguna variación apreciable en esa fase del proceso. La posibilidad de tratarse de una sal sulfatada compleja dificulta aún más la utilización de esta regla (ver por ejemplo Al-Droubi *et al.*, 1980) para interpretar la evolución geoquímica del sistema en las etapas de concentración más elevada. Por todo esto, la identificación de la fase mineral responsable del descenso en la concentración de SO₄²⁻ en las etapas finales del proceso no puede precisarse con los datos que hasta aquí hemos presentado, y deberá resolverse en la etapa de modelización geoquímica que a continuación se aborda.

Modelización geoquímica

Cálculos de actividad

Los resultados obtenidos en el tratamiento de los datos analíticos de la totalidad de las salmueras muestreadas mediante el código PHRQPITZ (Plummer *et al.*, 1988) se han representado en la figura 2. La fuerza iónica de las soluciones (parámetro utilizado frecuentemente como expresión global de la concentración de una salmuera; ver fig. 2A) evoluciona desde aproximadamente 0,4 hasta alcanzar un

valor máximo de 6 molal, lo que justifica la elección de un código que emplea las ecuaciones de Pitzer para realizar el cálculo de coeficientes de actividad. El aumento progresivo de la fuerza iónica de las salmueras lleva asociado el descenso de la actividad del agua, parámetro representado en la misma figura y que parte desde un valor muy próximo a 1, llegando casi a 0,8 en las etapas finales. Estos dos parámetros nos informan del elevado grado de concentración alcanzado por las salmueras en el proceso estudiado.

En la figura 2B se representa la evolución de las actividades calculadas por el código para los principales iones involucrados. En el gráfico se observa que la actividad de los iones cuyo comportamiento habíamos considerado conservativo (Na⁺, K⁺, Mg²⁺ y Cl⁻) aumenta de forma continuada a lo largo del proceso; la pauta que describen presenta morfologías diferentes salvo para Na⁺ y Cl⁻, elementos cuya evolución es en este caso prácticamente paralela. Este distinto comportamiento se debe a la actuación de diferentes tipos de interacciones interiónicas, que se manifiestan cuando la concentración de la salmuera es tan elevada que los iones en solución están muy próximos entre sí (Fletcher, 1993). El código PHRQPITZ tiene en cuenta, en la etapa de cálculo de coeficientes de actividad, el hecho de que cada ion acuse de una manera específica la existencia de dichas interacciones, y estas particularidades se propagan posteriormente a la determinación de las actividades individuales.

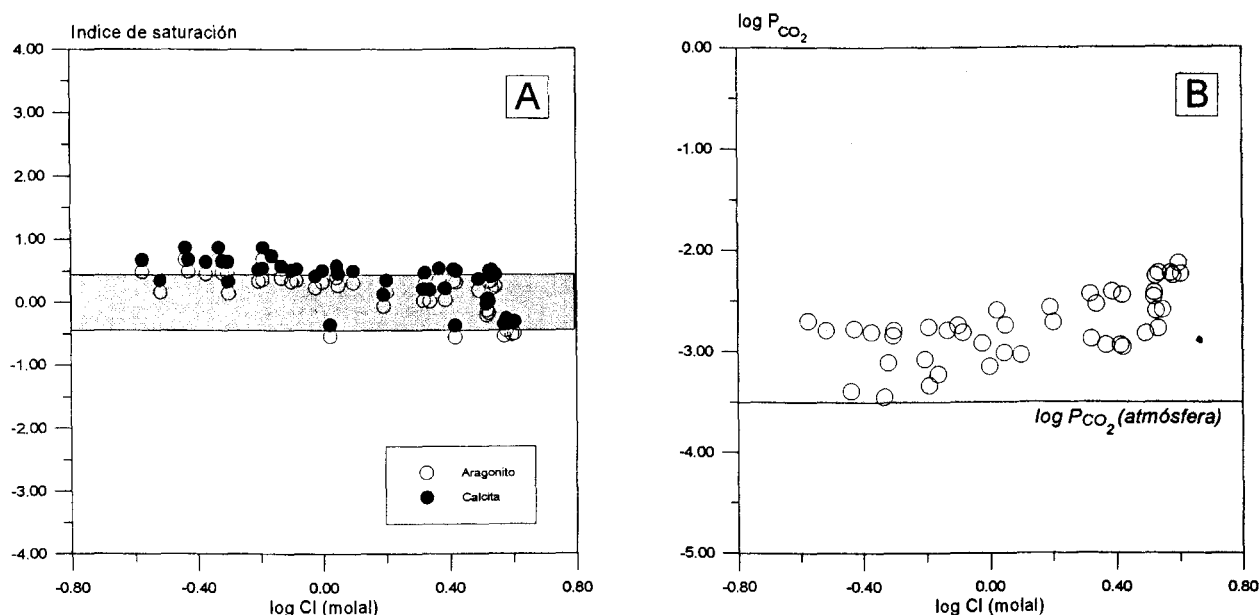


Fig. 3.—A. Evolución del índice de saturación de las salmueras frente a calcita y aragonito. B. Representación del valor de $\log(P_{CO_2})$ calculado por el código PHRQPITZ para todas las muestras analizadas.

En la misma figura se comprueba que la actividad de aquellos iones que *a priori* parecían estar involucrados en reacciones de precipitación mineral prácticamente no varía a lo largo del proceso. El producto de actividad iónica (*P.A.I.*) de una fase que alcanza el equilibrio debe permanecer constante mientras perdure esta situación (ver por ejemplo Eugster y Jones, 1979); en nuestro caso la actividad de los iones involucrados se mantiene prácticamente constante, asegurando de este modo que el valor del *P.A.I.* no aumente ni disminuya mientras exista el equilibrio solución-mineral. Todo ello viene a confirmar que, además de Ca^+ y HCO_3^- , el ion SO_4^{2-} muestra un comportamiento no conservativo durante la totalidad del proceso; de esta manera se demuestra también la utilidad del estudio de las actividades iónicas para detectar situaciones de equilibrio mineral que pueden ser poco evidentes a partir de la evolución composicional del sistema, como en este caso.

Equilibrio mineral

El cálculo de índices de saturación (parámetro al que nos referiremos como *I.S.* a partir de este momento) nos va a permitir contrastar la viabilidad de las hipótesis planteadas en el apartado de *interpretación geoquímica*. La evolución de los *I.S.* de las principales fases minerales involucradas se ha representado en las figuras 3 y 4. Los datos relati-

vos a calcita y aragonito (fig. 3A) indican que ambas fases se encuentran prácticamente en equilibrio a lo largo de todo el proceso, aunque en la etapa más temprana están ligeramente sobresaturadas y los valores de *I.S.* descienden de manera paulatina conforme aumenta la concentración de las salmueras.

La evolución del grado de saturación de las salmueras respecto a las fases salinas no carbonatadas seleccionadas se presenta en la figura 4. El rasgo más sobresaliente es la existencia de una clara situación de equilibrio aparente tanto respecto a yeso como a anhidrita que se mantiene a lo largo de todo el proceso; en la figura 4A se observa que prácticamente todas las muestras se sitúan dentro del margen de incertidumbre aceptado para la existencia de equilibrio. Las demás fases salinas consideradas parten de un estado muy marcado de subsaturación, aproximándose en su evolución al equilibrio al aumentar la concentración de las salmueras. Halita (fig. 4B), mirabilita y thenardita (ambas en la fig. 4C) se encuentran ya muy próximas al equilibrio en el estadio más avanzado del proceso, instante en el que la bloedita (fig. 4D) se sitúa todavía en una zona de marcada subsaturación. La glauberita parte igualmente de una situación inicial de subsaturación, pero llega a alcanzar el equilibrio en una etapa avanzada del proceso y se mantiene a partir de entonces en este rango de saturación (ver fig. 4D).

Para estimar la posible incidencia que puede

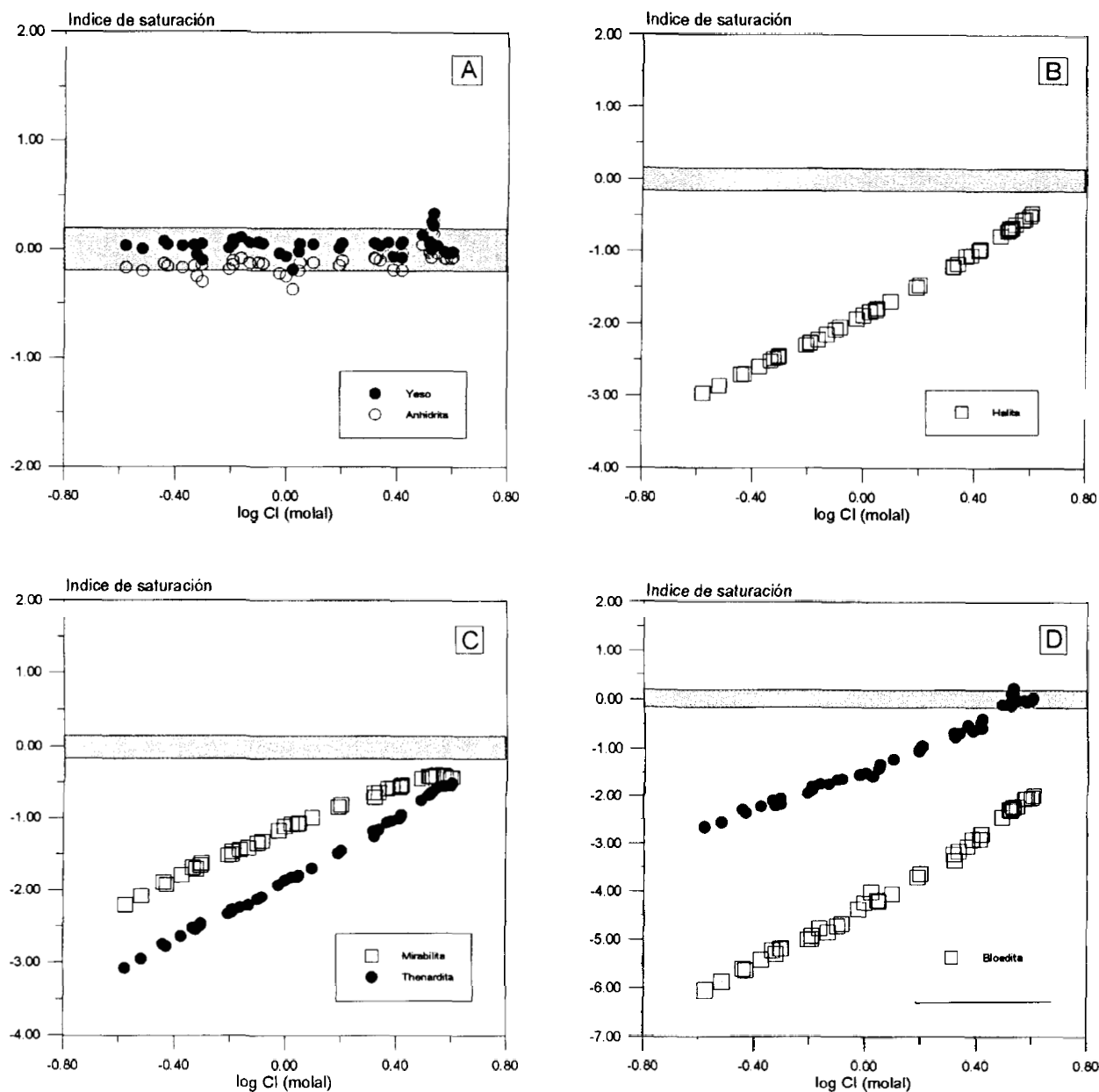


Fig. 4.—Representación del índice de saturación de las salmueras frente a las fases minerales salinas de mayor interés en este sistema. A. Yeso y anhidrita. B. Halita. C. Mirabilite y thenardita. D. Glauberita y bloedita.

tener el hecho de adoptar una temperatura homogénea de 25° C sobre los resultados de *I.S.* suministrados por el código se han seleccionado las muestras cuya temperatura de campo era menor, repitiéndose el cálculo con el dato real registrado en el desmuestre. Esto nos ha permitido constatar que la mayor variación se produce para la mirabilite (fase cuya constante de equilibrio es muy sensible a los cambios de temperatura; ver Auqué *et al.*, 1995), aunque las diferencias no superan en ningún caso las

0,15 unidades de *I.S.* y no suponen ninguna modificación apreciable en sus condiciones de saturación. Por otra parte, las variaciones registradas para el resto de fases minerales son prácticamente imperceptibles.

La proyección de las muestras sobre el diagrama de estabilidad de la figura 5 resume la información ofrecida por el análisis de los resultados de *I.S.* de las fases involucradas en el sistema $\text{Ca-Na-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. En dicha figura se observa que los puntos apa-

recen situados en su gran mayoría dentro del campo de estabilidad del yeso, que es la fase sulfatada cálcica estable para las condiciones de actividad del agua de las soluciones analizadas, aunque el sistema se encuentra también en equilibrio aparente respecto a anhidrita (ver fig. 4A). La evolución progresiva de las salmueras provoca que el sistema se dirija, y finalmente alcance, el dominio correspondiente a la glauberita, manteniéndose una situación relativamente precisa de equilibrio yeso-glauberita en las últimas etapas muestreadas de la evolución del sistema.

Cálculos de balance de masa

Para realizar estos cálculos se ha dividido la totalidad del proceso de evaporación en dos pasos, utilizando para ello una muestra representativa del estado inicial (IL2-9), otra del final (IL1-4) y, además, una intermedia en el punto en el que la salmuera alcanza el equilibrio con glauberita (VL1-8). Los datos hidroquímicos correspondientes a estas muestras aparecen en la tabla 1. El objetivo de este planteamiento ha sido intentar conocer las reacciones geoquímicas que, junto a la propia evaporación, son responsables de la variación del quimismo de las salmueras a lo largo del proceso. Los resultados numéricos obtenidos se resumen en la tabla 2.

En el primer paso de la evolución del sistema (entre las muestras IL2-9 y VL1-8) se han seleccionado como fases implicadas calcita, yeso y CO_2 . El código NETPATH ha suministrado una única solución al problema planteado, en la que se produce la precipitación de calcita y yeso (mucho más abundante la de este último) y la disolución de una muy pequeña cantidad de CO_2 . El factor de evaporación se ha calculado mediante la variación en la concentración de Cl^- , elemento considerado conservativo en el proceso estudiado; el resultado indicado en la tabla para este parámetro significa que la solución inicial se ha concentrado aproximadamente trece veces para producir la salmuera final.

El segundo paso simulado utiliza como soluciones limitantes las muestras VL1-8 e IL1-4, y se han seleccionado como fases posibles las tres anteriores (calcita, yeso y CO_2) más la glauberita; en este caso se obtiene de nuevo una única solución para las condiciones adoptadas. El factor de evaporación calculado es únicamente de 1,15, pero las transferencias de masa que tienen lugar son mucho más importantes que en el paso anterior; así, en la tabla 2 se observa que en el modelo obtenido tiene lugar una importante precipitación de glauberita y una disolución de yeso cuya magnitud es cuantitativamente similar, además de una escasa precipitación

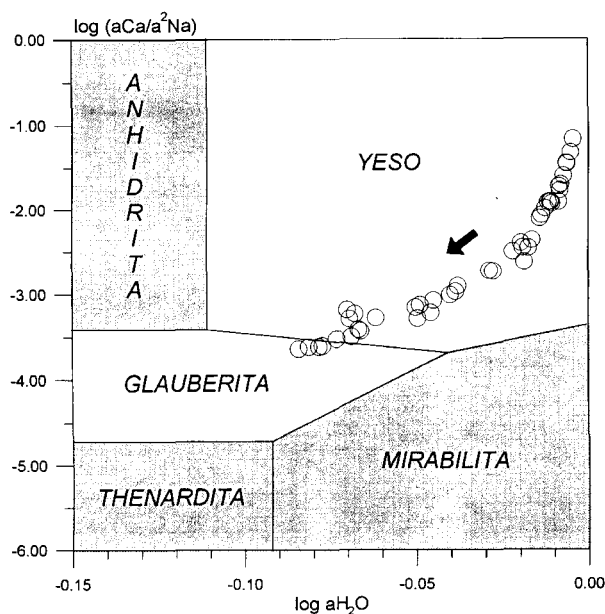


Fig. 5.—Proyección de las muestras sobre el diagrama de estabilidad de fases del sistema Na-Ca-SO₄-H₂O. La flecha señala el sentido de avance del proceso a lo largo de la evaporación.

de calcita y una disolución de CO_2 igualmente muy limitada.

Para evaluar el grado de ajuste del modelo obtenido frente a los datos del sistema natural hemos realizado una comprobación análoga a la llevada a cabo por Gosselin *et al.* (1994), calculando el cociente entre la concentración real de K^+ , Mg^{2+} y Li^+ en las salmueras analizadas y el valor teórico obtenido a través del factor de evaporación que suministra el código NETPATH. Los resultados se ofrecen en la tabla 2, donde se puede observar como norma general un grado de ajuste muy aceptable. La mayor discrepancia se obtiene para la evolución del Mg^{2+} en el paso 1, ya que el cociente entre el dato observado y el calculado es de 0,80; esta diferencia podría deberse a algún proceso diagenético temprano que pudiese retirar Mg^{2+} de la solución (como por ejemplo intercambio catiónico con arcillas), aunque también puede ser consecuencia de las posibles imprecisiones analíticas derivadas de la elevada concentración de las soluciones (Gosselin *et al.*, 1994).

Los resultados de la modelización de balance de masas son coherentes con los cálculos de saturación mineral, y permiten explicar cuantitativamente cómo se resuelve la situación de equilibrio simultáneo de calcita, yeso y glauberita, manifestada tanto por los *I.S.* calculados por el código PHRQPITZ (figs. 3A, 4A y 4D) como por la representación sobre el diagrama de estabilidad (fig. 5). La única

Tabla 2.—Resultados de los cálculos de balance de masas proporcionados por el código NETPATH. Las transferencias de masa de signo negativo indican la precipitación de una determinada fase y el signo positivo, por el contrario, un proceso de disolución. La composición química de las muestras de salmuera utilizadas se recoge en la tabla 1.

| PASO 1 (MUESTRA IL2-9 ⇒ MUESTRA VL1-8) | | | | | | |
|--|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------|-------|
| Fases | Transf. masa (mmoles/kg) | Elemento | Conc. observada (mmoles/kg) | Conc. calculada (mmoles/kg) | Cociente | F.E. |
| Calcita | -2,93 | K ⁺ | 78 | 79,9 | 0,98 | 13,24 |
| CO ₂ | +0,25 | Mg ²⁺ | 63,5 | 79,6 | 0,80 | |
| Yeso | -15,7 | Li ⁺ | 3,98 | 4,37 | 0,91 | |
| PASO 2 (MUESTRA VL1-8 ⇒ MUESTRA IL1-4) | | | | | | |
| Fases | Transf. masa (mmoles/kg) | Elemento | Conc. observada (mmoles/kg) | Conc. calculada (mmoles/kg) | Cociente | F.E. |
| Calcita | -6,20 | K ⁺ | 81,82 | 89,3 | 0,92 | 1,145 |
| CO ₂ | +4,70 | Mg ²⁺ | 74,4 | 72,7 | 1,02 | |
| Yeso | +112,7 | Li ⁺ | 4,97 | 4,56 | 1,09 | |
| Glauberita | -109,4 | (F.E.: Factor de evaporación) | | | | |

(F.E.: Factor de evaporación)

solución posible que ofrece el código NETPATH implica la precipitación de glauberita y la disolución simultánea de una cantidad similar de yeso.

Implicaciones en la interpretación de los datos del sistema natural

Los resultados de la modelización geoquímica han permitido poner de manifiesto algunos aspectos de gran relevancia para la comprensión del funcionamiento del sistema salino estudiado y que se detallan a continuación.

Las salmueras muestreadas se encuentran en contacto directo con la atmósfera, por lo que el sistema puede ser considerado en un principio abierto al intercambio gaseoso. No obstante, en la figura 3B se observa cómo la presión parcial de CO₂ en solución (Pco₂) es en todos los casos superior al valor atmosférico de 10^{-3,5} atmósferas, aumentando ligeramente en las etapas finales hasta alcanzar aproximadamente 10^{-2,2} atm cuando la fuerza iónica de las salmueras se aproxima a los valores máximos registrados de 6 molal. Esta circunstancia indica que debe existir algún factor que impide que se produzca el reequilibrio del sistema, y cuya influencia es más importante cuanto mayor es la concentración de las soluciones. Procesos de desequilibrio respecto al CO₂ de este tipo han sido observados en lagos salinos de características hidroquímicas marcadamente diferentes. Así, una situación análoga fue descrita por Gueddari *et al.* (1983) en su estudio sobre las salmueras del Chott el Djerid, un sistema salino localizado en Túnez y con características hidroquímicas muy similares al salar de Llámará.

En lagos alcalinos se han detectado desequilibrios de signo contrario (ver por ejemplo el estudio de Monnin y Schott (1984) en el lago Magadi, Kenia, o el de Smith *et al.* (1987) en el lago Owens, USA), observándose en este caso que la Pco₂ en solución desciende claramente por debajo de la atmosférica, proceso que tiene lugar igualmente en condiciones de concentración muy elevada.

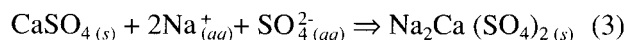
Es necesario señalar que en los estudios citados no se propone ninguna hipótesis acerca de las causas responsables del desequilibrio respecto a la Pco₂, lo que nos indica el grado de desconocimiento actual sobre este proceso. Sin embargo, no debemos olvidar que la Pco₂ es un parámetro que se calcula a partir del pH y del dato analítico de alcalinidad carbonatada. El hecho de que las incertidumbres existentes en la determinación del pH en salmueras hayan podido propagarse al cálculo de la Pco₂ es un aspecto que no ha sido tenido en consideración en los estudios existentes, pero cuya influencia debería valorarse si se pretende interpretar de manera precisa el comportamiento del sistema carbonatado en ese tipo de medios. Lamentablemente, las limitaciones actuales en la determinación del pH en salmueras impiden establecer unas conclusiones precisas a este respecto.

Por otra parte, los resultados de los cálculos de balance de masas indican igualmente la existencia de un desequilibrio respecto al CO₂ en solución, con la diferencia de que esta metodología de modelización no emplea el dato de pH. En la etapa previa al equilibrio con glauberita tiene lugar una ganancia muy escasa de CO₂ en solución, que se encuentra dentro del rango de incertidumbre aceptado para situaciones sin transferencia de masa respecto a este

componente (Plummer *et al.*, 1990); por otra parte, durante la fase de transformación de yeso en glauberita se produce un nuevo aumento de CO_2 en solución, aunque en este caso su magnitud es muy pequeña en comparación con el resto de transferencias de masa que tienen lugar en esta última etapa. Todo esto parece confirmar la existencia de un desequilibrio respecto al CO_2 en solución que se manifiesta principalmente en las etapas más avanzadas del proceso de evaporación, aunque con el conocimiento actual sobre el tema no se puede determinar el factor responsable del mismo.

Los cálculos de saturación relativos al resto de fases minerales involucradas indican en un principio una situación constante de equilibrio de las salmueras respecto a yeso y anhidrita, pero como puede verse en el diagrama de campos de estabilidad, la fase termodinámicamente estable para esos valores de actividad del agua es la hidratada. Este hecho se ve plenamente confirmado por los datos mineralógicos del sistema, ya que el yeso es la sal más abundante en todo el salar y no se ha detectado la presencia de anhidrita en ninguna de las muestras sólidas analizadas.

Del resto de fases salinas sólo la glauberita alcanza el equilibrio en la etapa de mayor concentración de las salmueras; la presencia de este mineral ha sido detectada en los precipitados del salar, aunque en cantidades escasas. En el apartado donde se analiza la evolución composicional de las salmueras se citaba el marcado cambio de pendiente que sufría la curva de concentración del sulfato en solución (fig. 1B); los resultados de la modelización geoquímica permiten comprobar que este cambio en el comportamiento del sulfato coincide con un ligero descenso en su actividad (fig. 2B) y, además, con el período en que las salmueras alcanzan la saturación con glauberita (fig. 4D). Todo ello parece atestiguar que existe una precipitación efectiva de glauberita en el sistema, pero la circunstancia de que se alcance este equilibrio en una etapa en que la concentración de Ca^{2+} es muy baja (debemos recordar que este catión se ha visto involucrado en la precipitación de calcita y yeso) ha podido influir para que la cantidad de este mineral que pueda cristalizar sea muy escasa. La génesis de glauberita en sistemas salinos se asocia generalmente a procesos de reacción de yeso o anhidrita (denominadas «backreactions» por Weare, 1987) con la salmuera remanente en etapas de concentración muy elevada, según la reacción siguiente:



La viabilidad de este proceso viene justificada por la frecuente aparición en el registro geológico

de pseudomorfo de yeso y anhidrita con composición glauberítica. Es el caso, por ejemplo, de los depósitos pérmicos del Zechstein (Weare, 1987), donde Harvie *et al.* (1980) realizaron una serie de simulaciones teóricas cuyo objetivo principal era la determinación de las condiciones primarias de precipitación bajo las que debió evolucionar dicho sistema salino. Estos autores observaron que la cristalización de glauberita se podía explicar tanto por un proceso de evaporación en equilibrio (esto es, permitiendo que las sales sigan en todo momento en contacto con las salmueras) como por una evolución «fraccionada», en cuyo caso las sales son apartadas de la salmuera inmediatamente después de su precipitación. La mayor diferencia estribaba en que la proporción obtenida de glauberita era mucho mayor en el primer caso, llevándose a cabo la transformación del yeso cuando la salmuera había alcanzado ya el equilibrio con halita, modelo que utilizaron finalmente para explicar la génesis de los depósitos estudiados. En nuestro caso, la evolución del sistema tiene lugar en condiciones favorables para que se produzca la transformación del yeso en glauberita, y aunque el equilibrio con esta última fase se alcanza cuando las salmueras están todavía en una situación de subsaturación frente a la halita, todo parece indicar que éste debe ser el proceso responsable de la existencia de glauberita en el salar. Los cálculos de balance de masas realizados indican que la evolución de las salmueras en la etapa de mayor concentración sólo se puede explicar cuantitativamente (manteniendo la situación de equilibrio de calcita, yeso y glauberita) mediante la existencia de un proceso simultáneo de disolución de yeso y precipitación de glauberita.

Las demás fases salinas detectadas en las eflorescencias periféricas no llegan a alcanzar la saturación en las soluciones estudiadas. Este hecho explica su ausencia en los precipitados recogidos en contacto con las salmueras, y permite confirmar que su génesis debe tener lugar en etapas más avanzadas del proceso de evaporación. Los índices de saturación calculados indican que las fases más próximas al equilibrio en la última etapa evolutiva son halita, thenardita y mirabilita, quedando bloedita, epsomita y boratos en una situación de mayor subsaturación, y por tanto más lejos de producirse su precipitación. La presencia de halita en muestras salinas en contacto con las salmueras puede deberse a que se haya alcanzado la saturación en este mineral en determinados puntos del sistema (situación factible dado que ya se ha constatado la existencia de variaciones laterales apreciables en las características hidroquímicas de las soluciones), o bien al propio secado de las muestras previo al análisis mineralógico. En general, la cristalización de todas estas fases más

solubles puede relacionarse tanto con la desecación total de las salmueras que empapan los sedimentos salinos al retraerse la lámina de agua, como con la existencia de un fenómeno del bombeo evaporítico que lleve salmueras intersticiales hasta la superficie del salar, donde se desecarán por completo dando lugar a la formación de costras eflorescentes.

Conclusiones

Los desmuestres realizados sobre las salmueras del salar de Llamará han puesto de manifiesto la existencia de una pauta evolutiva única en la que no se aprecian diferencias estacionales, y la utilización del código de modelización geoquímica PHRQ-PITZ nos ha permitido abordar el estudio de sus principales características fisicoquímicas. El análisis de la evolución composicional de las soluciones mediante la *regla de la divisoria química* permitió establecer unas primeras conclusiones que se han visto ratificadas en esta segunda etapa del estudio. Además de confirmar la situación de equilibrio de yeso y calcita a lo largo de todo el proceso, los resultados de la modelización indican que las demás fases minerales de interés se encuentran subsaturadas en todo momento, y únicamente la glauberita precipita en la etapa de mayor concentración de las salmueras. Las actividades iónicas calculadas han confirmado el comportamiento no conservativo del ion sulfato, y también han permitido poner de manifiesto que la fase de sulfato cálcico más estable en el sistema es el yeso, aspecto confirmado en el propio registro mineralógico del salar. También se ha detectado la existencia de un fenómeno de desequilibrio del CO₂ en solución, proceso frecuente en sistemas salinos que alcanzan en su evolución rangos muy elevados de concentración pero cuyas causas aún no han sido convenientemente explicadas.

Por otra parte, la aplicación de un planteamiento de modelización de balance de masas indica que el proceso más factible de precipitación de glauberita lleva asociada la disolución simultánea de parte del yeso cristalizado en etapas evolutivas previas, al reaccionar esta última fase con la salmuera remanente rica en sodio; este proceso fue planteado teóricamente para explicar algunas controversias relacionadas con el registro geológico de materiales salinos pero aún no se había detectado en el estudio geoquímico de sistemas actuales. Los cálculos de balance de masas indican además un aumento del CO₂ en solución en esta fase evolutiva de las salmueras, hecho que coincide perfectamente con los demás resultados de la modelización.

Finalmente, hemos podido comprobar que los resultados de la aproximación de la modelización

geoquímica de método inverso se ajustan de manera bastante adecuada a la distribución mineralógica observada en los depósitos del salar. Este hecho debe ser valorado en su justa medida, sobre todo si se tiene en cuenta que las salmueras estudiadas llegan a alcanzar una concentración muy elevada (hasta 6 molal), con todos los problemas analíticos y termodinámicos que ello conlleva.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por FONDECYT dentro del proyecto n.º 1940948/94, y por la Dirección de Investigación de la Universidad de Antofagasta (proyecto c-10). P. L. López ha participado como becario de investigación del Ministerio de Educación y Ciencia (programa FPU). Los autores quieren expresar su agradecimiento al Dr. Sánchez Moral por sus comentarios y recomendaciones durante la revisión crítica de este artículo.

Referencias

- Al-Droubi, A., Fritz, B., Gac, J. Y. y Tardy, Y. (1980). Generalized residual alkalinity concept. Application to prediction of the chemical evolution of natural waters by evaporation. *Amer. J. Sci.*, 280: 560-572.
- Auqué, L. F., Vallès, V., Zougari, H., López, P. L. y Bourrié, G. (1995). Geoquímica de las lagunas saladas de Los Monegros (Zaragoza). I. Determinación experimental de los efectos del reequilibrio mirabilita-solución con la temperatura en un sistema natural. *Estudios Geol.*, 51: 243-257.
- Ball, J. W. y Nordstrom, D. K. (1991). *User's manual for WATEQ4F with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters*, US Geological Survey, Open File Report, 91-183.
- Chambers, L. A., White, I., Ferguson, J., Radke, B. M. y Evans, W. R. (1995). Brine chemistry of groundwater discharge zones in the Murray Basin, Australia. *Water Resour. Res.*, 31: 1343-1353.
- Chong, G. (1988). The cenozoic saline deposits of the Chilean Andes between 18°00' and 27°00' south latitude. En: H. Bahlburg, C. Breitkreuz y P. Giese (eds.), *The Southern Central Andes, Lecture Notes in Earth Sciences*, 17: 137-151.
- Dickson, A. G. (1984). pH scales and proton-transfer reactions in saline media such as sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 2299-2308.
- Donovan, J. J. y Rose, A. W. (1994). Geochemical evolution of lacustrine brines from variable-scale groundwater circulation. *J. Hydrol.*, 154: 35-62.
- Eugster, H. P. y Jones, B. F. (1979). Behavior of major solutes during closed basin brine evolution. *Amer. J. Sci.*, 279: 609-631.
- Fletcher, Ph. (1993). *Chemical Thermodynamics for Earth Scientists*, Longman Sci. & Tech., Essex (UK), 464 págs.
- Garces, I., Auqué, L. F. y Chong, G. (1995). Modelización de salmueras naturales. Aplicación geoquímica a lagos salinos del Norte de Chile. Salar de Llamará. IV

- Simposio Latinoamericano sobre propiedades de fluidos y equilibrio de fases para el diseño de procesos químicos*, Memorias Universidad Simón Bolívar, Caracas (Venezuela).
- Garcés, I., López, P. L., Auqué, L. F., Chong, G., Vallès, V. y Gimeno, M. J. (1996). Características geoquímicas generales del sistema salino del salar de Llamará (Chile). *Estudios Geol.*, 52: 23-35.
- Gosselin, D. C., Sibray, S. y Ayers, J. (1994). Geochemistry of K-rich alkaline lakes, Western Sandhills, Nebraska, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 1403-1418.
- Greenberg, J. P. y Moller, N. (1989). The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Cl-SO₄-H₂O system to high concentration from 0 to 250° C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 2503-2518.
- Gueddari, M., Monnin, C., Perret, D., Fritz, B. y Tardy, Y. (1983). Geochemistry of brines of the Chott et Djerid in southern Tunisia - Application of Pitzer's equations. *Chem. Geol.*, 39: 165-178.
- Hardie, L. A. y Eugster, H. P. (1970). The evolution of closed-basin brines. *Mineral. Soc. Amer. Spec. Paper*, 3: 273-290.
- Harvie, C. E. y Weare, J. H. (1980). The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O system from zero to high concentration at 25° C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44: 723-751.
- Harvie, C. E., Weare, J. H., Hardie, L. A. y Eugster, H. P. (1980). Evaporation of Seawater: Calculated Mineral Sequences. *Science*, 208: 498-500.
- Harvie, C. E., Moller, N. y Weare, J. H. (1984). The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25° C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 723-751.
- Lazar, B., Starinsky, A., Katz, A., Sass, E. y Ben-Yaakov, S. (1983). The carbonate system in hypersaline solutions: Alkalinity and CaCO₃ solubility of evaporated seawater. *Limnol. Oceanogr.*, 28: 978-986.
- Monnin, C. y Schott, J. (1984). Determination of the solubility products of sodium carbonate minerals and application to trona deposition in lake Magadi (Kenya). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 571-581.
- Pitzer, K. S. (1973). Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.*, 77: 268-277.
- Pitzer, K. S. (1987). Thermodynamic model for aqueous solutions of liquid-like density. En: I. S. E. Carmichael y H. P. Eugster (eds.), *Thermodynamic Modeling of Geochemical Materials: Minerals, Fluids and Melts, Reviews in Mineralogy*, 17: 97-142.
- Plummer, L. N. (1984). Geochemical modeling: a comparison of forward and inverse methods. En: B. Hitchon y E. I. Wallick (eds.), *Proc. First Canadian/American Conference on Hydrogeology. Practical Applications of Ground Water Geochemistry*, Banff, Alberta (Canadá).
- Plummer, L. N. (1992). Geochemical modeling of water-rock interaction: Past, present, future. En: Y. K. Kharka y A. S. Maest (eds.), *Water-Rock Interaction - vol. I: Low temperature environments, Procs. 7th Int. Symp. on Water-Rock Interaction*, Utah (USA), 23-33.
- Plummer, L. N., Parkhurst, D. L. y Thorstenson, D. C. (1983). Development of reaction models for groundwater systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47: 665-686.
- Plummer, L. N., Parkhurst, D. L., Fleming, G. W. y Dunkle, S. A. (1988). *A computer program incorporating Pitzer's equations for calculation of geochemical reactions in brines*, Water-Resources Investigation Report 88-4153, US Geological Survey.
- Plummer, L. N., Busby, J. F., Lee, R. W. y Hanshaw, B. B. (1990). Geochemical modeling of the Madison Aquifer in Parts of Montana, Wyoming and South Dakota. *Water Resour. Res.*, 26: 1981-2014.
- Plummer, L. N., Prestemon, E. C. y Parkhurst, D. L. (1991). *An interactive code (NETPATH) for modeling net geochemical reaction along a flow path*, Water-Resources Investigations Report 91-4078, US Geological Survey.
- Risacher, F. y Fritz, B. (1991). Geochemistry of Bolivian salars, Lipez, southern Altiplano: Origin of solutes and brine evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 687-705.
- Smith, G. I., Friedman, I. y McLaughlin, R. J. (1987). Studies of Quaternary saline lakes - III. Mineral, chemical and isotopic evidence of salt solution and crystallization processes in Owens Lake, California, 1969-1971. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 811-827.
- Sonnenfeld, P. (1984). *Brines and Evaporites*, Academic Press, Inc., Orlando, Florida (USA), 613 págs.
- Weare, J. H. (1987). Models of mineral solubility in concentrated brines with application to field observations. En: I. S. E. Carmichael y H. P. Eugster (eds.), *Thermodynamic Modeling of Geochemical Materials: Minerals, Fluids and Melts, Reviews in Mineralogy*, 17: 143-176.

Recibido el 6 de junio de 1996.

Aceptado el 30 de septiembre de 1996.